

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050800

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.CI.  
H01L 33/00  
C09K 11/08  
C09K 11/64  
C09K 11/80

(21)Application number : 2000-386209

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.12.2000

(72)Inventor : KODA SHIGETSUGU

(30)Priority

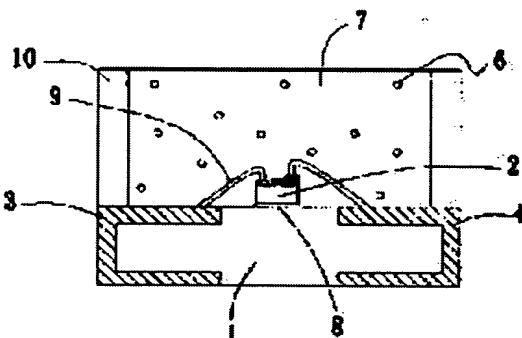
Priority number : 2000153498 Priority date : 24.05.2000 Priority country : JP

## (54) LIGHT-EMITTING DEVICE AND FORMING METHOD THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a long wavelength conversion type light-emitting device, which utilizes a semiconductor light-emitting element and a phosphor which can emit a light to wavelength longer than that, and to provide its forming method where luminance on a long wavelength side is improved with a minimum content of phosphor.

**SOLUTION:** The light-emitting device is provided, which comprises a light-emitting element arranged at a supporting body, a phosphor which absorbs a part of the light emitted from the light-emitting element and emits the light whose wavelength is longer than that, and a resin which comprises at least a part of the phosphor and encloses the light-emitting element. Here, the volume of the resin is 50-106 times the volume of the light-emitting element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-50800

(P2002-50800A)

(43)公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 01 L 33/00		H 01 L 33/00	N 4 H 00 1
C 09 K 11/08		C 09 K 11/08	H 5 F 04 1
11/64	C Q E	11/64	C Q E
11/80	C P P	11/80	C P P

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願2000-386209(P2000-386209)

(22)出願日 平成12年12月20日 (2000.12.20)

(31)優先権主張番号 特願2000-153498(P2000-153498)

(32)優先日 平成12年5月24日 (2000.5.24)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000226057

日亞化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 幸田 滋嗣

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亞化

学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CC15 XA08 XA13 XA14 XA20

XA31 XA39 XA64 YA24 YA58

YA63

5F041 AA11 AA12 AA14 AA31 DA06

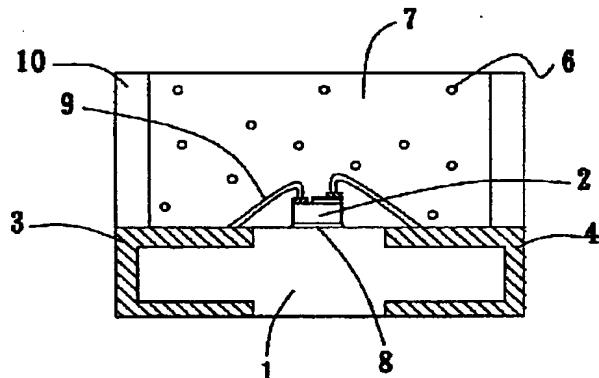
DA19 DA43 DA55 FF16

(54)【発明の名称】 発光装置及びその形成方法

(57)【要約】

【課題】 半導体発光素子とそれよりも長波長の光が発光可能な蛍光物質とを利用した長波長変換型発光装置であって、必要最小限の蛍光物質含有量により長波長側の発光輝度を飛躍的に向上させることができる発光装置及びその形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体に配置された発光素子と、該発光素子からの発光の一部を吸収してそれよりも長波長の光が発光可能な蛍光物質と、前記蛍光物質を少なくとも一部に含有して前記発光素子を包囲する樹脂とを有する発光装置であって、前記樹脂の体積を前記発光素子の体積の50倍～10<sup>6</sup>倍とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に配置された発光素子と、該発光素子からの発光の一部を吸収してそれよりも長波長の光が発光可能な蛍光物質と、前記蛍光物質を少なくとも含有して前記発光素子を包囲する樹脂とを有する発光装置であって、

前記樹脂の体積は前記発光素子の体積の50倍～10<sup>6</sup>倍であることを特徴とする発光装置。

【請求項2】 前記樹脂の体積は、1mm<sup>3</sup>～1cm<sup>3</sup>である請求項1に記載の発光装置。

【請求項3】 前記発光素子が窒化物系化合物半導体を有すると共に、前記蛍光物質はセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体である請求項1乃至2に記載の発光装置。

【請求項4】 前記窒化物半導体はInを含有すると共に、前記イットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体はGdを含有する請求項3に記載の発光装置。

【請求項5】 前記発光素子が窒化物系化合物半導体を有すると共に、前記蛍光物質はEu及び/又はCrで付活された窒素含有CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>である請求項1乃至2に記載の発光装置。

【請求項6】 前記樹脂は、前記蛍光物質からの主発光波長の透過率より長波長側で透過率の高い着色材を有する請求項1乃至5に記載の発光装置。

【請求項7】 前記着色材は前記蛍光物質より比重が小さく且つ大きい粒径を有することを特徴とする請求項6に記載の発光装置。

【請求項8】 前記着色材の平均粒径は10μm～60μmの範囲である請求項7に記載の発光装置。

【請求項9】 前記着色剤は雲母と前記雲母表面に設けられた雲母より屈折率の高い金属酸化物の被膜層とからなることを特徴とする請求項6乃至8に記載の発光装置。

【請求項10】 前記発光素子の主発光波長は400nm～530nmの範囲にある請求項6乃至7に記載の発光装置。

【請求項11】 支持体上に配置された発光素子と、該発光素子からの発光の一部を吸収してそれよりも長波長の光が発光可能な蛍光物質を有する発光装置の形成方法であって、

粘度が3500mPa·s～20000mPa·sの範囲である樹脂中に少なくとも蛍光物質を均一に分散させる第一の工程と、

前記第一の工程で得られた樹脂を前記発光素子の周囲に前記発光素子の体積の50倍～10<sup>6</sup>倍の量で充填させ硬化させる第二の工程とを有する発光装置の形成方法。

【請求項12】 前記第一の工程において、前記樹脂中に前記蛍光物質と共に前記蛍光物質からの主発光波長の透過率より長波長側で透過率の高い着色材を含有させることを特徴とする請求項11に記載の發

## 光装置の形成工程。

【請求項13】 前記着色材は前記蛍光物質より比重が小さく且つ大きい粒径を有することを特徴とする請求項12に記載の発光装置の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶のバックライト、照明光源、各種インジケーターや交通信号灯などに利用可能な発光装置に係わり、支持体にポンディングされた半導体発光素子とそれよりも長波長の可視光が発光可能な蛍光物質とを利用した長波長変換型発光装置である。特に、本発明は発光輝度を飛躍的に向上させることができる長波長変換型発光装置を提供することにある。

## 【0002】

【従来技術】今日、青色光が高輝度に発光可能な半導体発光素子である窒化物半導体(  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$  )を利用したLEDチップが開発された。窒化物半導体を利用した発光素子は、他のGaAs、AlInGaP等の材料を利用した赤から黄緑色を発光する発光素子と比較して出力が高い、温度による色シフトが少ないなどの特徴を持っているものの、現在までのところ、緑色以上の波長を有する長波長域で高出力を得られにくいという傾向がある。他方、このLEDチップ上にLEDチップから放出された青色光の少なくとも一部を吸収して、黄色が発光可能な蛍光物質であるYAG:Ce蛍光体などを配置させることによって白色系が発光可能な発光ダイオードが開発された。(国際公開番号WO98/5078号)

【0003】この発光ダイオードは、例えば図4の如き、1チップ2端子構造の比較的簡単な構成にも係わらず、マウントリードとインナーリードに電気的に接続させたLEDチップからの光と、LEDチップを被覆する樹脂中に含有されたYAG:Ceなど蛍光物質からの光との混色光を凸レンズ11を介して発光する。

【0004】また、この発光ダイオードは蛍光物質の使用量を調節させることで、発光装置から放出される混色光のうち、青味がかった白色から黄色味がかった白色などの光を任意に放出させることができる。更に、顔料を添加して選択的に光を吸収させることで、所望の中間色を発光させることもできる。

【0005】このような発光ダイオードは種々の分野に利用され始めているが、高輝度、低消費電力や長寿命である発光ダイオードの特性をいかし鉄道用など交通信号灯の分野において積極的に利用され始めている。特に、鉄道用の交通信号灯は電球をベースに発光色が規定されており、電球の色が白色とされている。そのため、黄色味がかった白色を高輝度に発光できる発光ダイオードが特に求められている。

【0006】しかしながら、単に発光ダイオードに含有される蛍光物質の含有量を増やすだけでは、発光色を調

節できるものの発光輝度が低下する傾向にある。他方、蛍光物質の含有量を減らすと輝度を向上させることができるもの発光色を調整することができないというトレードオフの関係にある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本願発明の目的は、少量の蛍光物質量で発光色を調整することができる発光ダイオードを提供することにある。特に、可視光の長波長側及び従来高輝度に発光させることができなかった中間色においても高輝度に発光可能な発光ダイオードを提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の発光装置は、支持体に配置された発光素子と、該発光素子からの発光の一部を吸収してそれよりも長波長の光が発光可能な蛍光物質と、前記蛍光物質を少なくとも含有して前記発光素子を包囲する樹脂とを有する発光装置であって、前記樹脂の体積は前記発光素子の体積の50倍～10<sup>6</sup>倍であることを特徴とする。

【0009】このように構成することにより、樹脂中ににおいて蛍光物質が良好に分散された状態が得られ、必要最小限の蛍光物質含有量でもって所望の光を高輝度に発光可能な発光装置が得られる。好ましい樹脂の体積は1mm<sup>3</sup>～1cm<sup>3</sup>である。

【0010】また、発光素子が窒化物系化合物半導体を有すると共に、蛍光物質はセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体であることを特徴とする。このような蛍光物質を用いることで長時間に発光させることができなり発光装置の信頼性が向上される。

【0011】更に、前記窒化物半導体はInを含有すると共に前記イットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体はGdを含有することを特徴とする。このように構成することにより、より長波長側で高輝度な混色光が得られる。

【0012】また本発明において、窒化物系化合物半導体を有する発光素子と共に用いられる別の蛍光物質として、Eu及び/又はCrで付活された窒素含有CaO-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>が好適に挙げられる。

【0013】また、発光素子を包囲する樹脂中に、蛍光物質と共に前記蛍光物質からの主発光波長の透過率より長波長側において透過率の高い着色材を含有させてもよい。このように構成することにより色度図中のあらゆる中間色をも任意に放出させることができる。着色材は、前記蛍光物質より比重が小さく且つ大きい粒径であることが好ましい。このように蛍光物質と着色材との比重及び粒径の関係を調整することにより、樹脂中の蛍光物質及び着色材自体の分散性が向上され所望の発光が得られる。着色材の好ましい平均粒径は10μm～60μmの範囲である。具体的には、着色材の個数分布及び体積

分布において、10μm～60μmの範囲のトータルが全体の99%以上を占めていると好ましい。また具体的着色材として、雲母と前記雲母表面に設けられた雲母より屈折率の高い金属酸化物の被膜層とからなる着色材が好適に用いられる。特に、酸化鉄からなる金属酸化物を被覆率40%～60%で雲母の表面に被膜させると着色力及び光沢力が向上され、紫色等を従来より遙か高輝度に発光することが可能な発光装置が得られる。

【0014】本発明に用いられる発光素子の主波長は、400nm～530nmの範囲であることが好ましい。このような発光素子を用いると、青味がかった白色光から黄色味がかった白色光を任意に放出させることができます。

【0015】また、本発明の発光装置の形成方法は、支持体上に配置された発光素子と、該発光素子からの発光の一部を吸収してそれよりも長波長の光が発光可能な蛍光物質を有する発光装置の形成方法であって、粘度が3500mPa·s～20000mPa·sの範囲である樹脂中に少なくとも蛍光物質を均一に分散させる第一の工程と、前記第一の工程で得られた樹脂を前記発光素子の周囲に前記発光素子の体積の50倍～10<sup>6</sup>倍の量で充填させ硬化させる第二の工程とを有することを特徴とする。

【0016】このような形成方法により、樹脂中に蛍光物質を良好に分散させることができ、且つその良好な分散状態を維持させたままで樹脂を硬化させることができる。これによって各蛍光物質は本来の作用を十分に發揮することができ、少量の含有量でもって青みがかった白色光から黄色味がかった白色光まであらゆる所望の光を高輝度に発光させることができなり発光装置が得られる。

【0017】また、前記第一の工程において、前記樹脂中に前記蛍光物質と共に前記蛍光物質からの主発光波長の透過率より長波長側で透過率の高い着色材を含有させ均一に分散させ、これによって得られた樹脂を用いて発光装置を形成しても良い。また、着色材は蛍光物質より比重が小さく且つ大きい粒径を有すると好ましい。

【0018】このように、蛍光物質と着色材との関係を考慮して共に粘度の高い樹脂中に含有させることにより、色度図中のあらゆる中間色等、混色性の優れた発光装置を歩留まり良く形成することができる。

## 【0019】

【発明の実施の形態】本発明者は種々の実験の結果、蛍光物質を利用した発光装置において、蛍光物質を少なくとも一部に含有して発光素子と前記発光素子を包囲する樹脂との体積の関係、及び含有させる蛍光物質と着色材との比重及び粒径の関係を調整することにより容易に色調の選択ができる、且つ発光輝度を大きく改善できることを見いだし本発明を成すに至った。

【0020】発光素子からの光と、その光の一部が蛍光物質によって変換されたより長波長の光との混色光を利

用する場合、発光スペクトルのうち、ある成分の波長をカットすることであらゆる所望の発光色を得ることができる。

【0021】ある波長の成分をカットし混色光を得る方法として、顔料を使用することができる。しかしながら単に顔料を用いると、顔料により光が隠され輝度が大きく低下する傾向にある。

【0022】蛍光物質を透光性の樹脂やガラスなどの透光性部材に含有させる場合、透光性であっても蛍光物質の含有量が多くなると、密接して沈殿している蛍光物質間で繰り返し反射・散乱等が起こり透光性樹脂等により吸収される割合が多くなったり光が蛍光物質間に閉じ込められたりする。そのため、得られる混色光の発光出力は著しく低下する。

【0023】そこで本発明は、大量の顔料や蛍光物質を必要とせずに必要とされる最小限の含有量のみで高輝度に混色光が発光可能な発光装置を提供する。これにより色度図上で原点と白色領域を結んだ直線以下の領域の中間色、特にCIE色度の下側ライン付近の色、例えば紫色等の混色光を高出力及び高輝度に発光可能な発光装置が得られる。

【0024】図3は、本発明のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。サファイア基板上に窒化ガリウムであるバッファ層を介して窒化物半導体(A<sub>1-x</sub>G<sub>x</sub>Y<sub>1-z</sub>N、0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1、X+Y+Z=1)からなるp-n接合が形成されてなる発光素子2を一对のリード電極3、4を有するガラスエポキシ基板1上に配置させたものである。発光素子2は、少なくとも窒化物半導体層からなる発光層を有している。こうした発光素子2の一方の面側に設けられた各電極は、フリップチップボンディングで一对のリード電極3、4とそれぞれ半田やAgペーストなどの導電性ペースト5で電気的に接続されている。このように設置された発光素子2は、発光素子上に少なくとも発光素子から放出された光の一部を吸収してより長波長に変換可能な蛍光物質6を均一に有したエポキシ樹脂7で覆われている。なお、本発明の発光ダイオードは、このようなSMD型発光ダイオードに限らず、表示ディスプレイ、8セグメント型や砲弾型など種々の形態の発光ダイオードに利用できることは言うまでもない。以下、本発明に用いられる発光ダイオードの各構成について詳述する。

【0025】(樹脂7)本発明に好適に用いられる樹脂7とは、LEDチップからの発光の少なくとも一部を反射するものである。具体的な材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン等の耐候性に優れた透明樹脂やガラス等が好適に用いられる。

【0026】蛍光物質の比重は、液状樹脂の数倍に達し、また熱硬化性樹脂の場合、加熱後粘度が大きく低下する。このため、単に樹脂中に蛍光物質を含有させ混合させたもので発光素子を包囲し硬化させると、樹脂中の

蛍光物質はほとんど発光素子周辺に厚く嵩張って沈降してしまうのが現状である。これらの蛍光物質のうち、発光素子からの光を効率よく吸収できるのは発光素子周辺の最近接に位置する蛍光物質、若しくは蛍光物質層表面に位置する蛍光物質と考えられる。厚く積まれた蛍光物質のほとんどは本来の作用を発揮してない。これら密に厚く沈降してしまった蛍光物質層は、発光素子からの光や蛍光物質からの励起光を隠蔽てしまい、発光出力及び輝度の低下が生じると考えられる。

【0027】そこで本発明では、発光素子を包囲する蛍光物質含有樹脂の体積を前記発光素子の体積の50倍～10<sup>6</sup>倍とする。このように樹脂量を調整すると、含まれた蛍光物質が嵩張って沈降するのを抑制することができる。樹脂体積が発光素子体積の50倍より小さい場合、蛍光物質は嵩高く沈降してしまい輝度は大きく低下してしまう。また10<sup>6</sup>倍より大きくなると発光素子からの光及び蛍光物質による励起光の外部への光取り出し効率が低下してしまう。よって、本発明による樹脂量の範囲で発光装置を形成することにより、蛍光物質間に光が閉じ込められることなく、各蛍光物質の変換効率及び光取り出し効率を向上させることができ、高輝度に発光することが可能な発光装置が得られる。具体的には、発光素子が350μm×350μm×80μmの場合、好みの樹脂量は1mm<sup>3</sup>～1cm<sup>3</sup>である。

【0028】樹脂層を厚く、及び／又は幅広く設けることにより発光素子から発光される光の外部への取り出し経路が延長される。これにより光は樹脂内で反射屈折を繰り返すこととなり長波長成分がカットされることになる。本発明では、樹脂内で反射屈折された発光素子からの光、つまりカットされた光を良好に分散された蛍光物質に効率よく吸収させるものである。つまり本発明は、外部に取り出される短波長成分を取り出し経路を延長させることによりカットし、そのカットされた短波長成分を励起される短波長成分として効率よく利用せざることが可能となるように樹脂量を設定したものである。これにより少量の蛍光物質含有量で色調の変化が可能となり、蛍光物質で変換された長波長成分のほとんどを良好に外部へ取り出すことができる。

【0029】このように、本発明における発光装置は、発光スペクトルのうち、発光素子からの短波長成分の光取り出し効率を低下させるとともに蛍光物質への吸収効率を向上させ長波長成分を多くすることができる。これにより少ない蛍光物質の使用量で長波長の混色光が得られるため、蛍光物質からの長波長成分の取り出し効率が向上され、混色光を高輝度に発光することができる。また本発明は、顔料を必要とせず、少量の蛍光物質のみで蛍光物質と同系色の色をも高輝度に発光させることを可能とする。

【0030】また、本発明に用いられる樹脂は、硬化前の粘度が3500mPa·s～20000mPa·sの

高粘度樹脂であることが好ましい。これらの樹脂に蛍光物質を添加し均一に分散させると、蛍光物質の沈降を更に抑制でき長時間にわたって均一で良好な分散状態を保つことができる。つまり、高粘度樹脂中に蛍光物質を分散させた樹脂にて発光素子を包囲し硬化させると、蛍光物質はほとんど沈殿せず好ましい分散状態を維持したまま樹脂は硬化される。これにより含有された蛍光物質全てにおいて本来の作用を十分に発揮させることができ、少量の蛍光物質含有量で色調の選択が可能となる。また蛍光物質含有樹脂をディスペンサーにて充填させる際の精密性が向上され歩留まりが向上する。好ましい樹脂材料として、シリコーン樹脂、常温硬化型エポキシ樹脂、常温乾燥型アクリル樹脂等があげられる。

【0031】このように粘度の高い樹脂に蛍光物質を分散させ、それらを体積を大きく、好ましくは厚みを厚く発光素子周辺に充填することで、外気温の変化による影響をほとんど受けず高輝度に発光することが可能な発光装置を形成することができる。

【0032】ここで本発明において、樹脂の粘度とは、温度23°C及び相対湿度50%の室内において、無添加の状態の液状樹脂を対象に回転粘度計を用いて試験し得られた粘度計指示値により算出されたものである(JIS K7117)。

【0033】(蛍光物質6)本願発明の発光装置に用いられるフォトルミネセンス蛍光体6は、半導体発光層から発光された可視光や紫外線で励起されて発光するフォトルミネセンス蛍光体である。具体的なフォトルミネセンス蛍光体例として、青色系が発光可能な発光素子との補色により白色系が発光可能な蛍光物質としてセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体が挙げられるが、Mg<sub>5</sub>Li<sub>6</sub>S<sub>6</sub>O<sub>13</sub> : MnやMg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> : Mnなどの蛍光物質やこれら蛍光物質を複数混合した蛍光物質をも利用することができる。本発明においては、発光素子からの光を受けて励起され、それよりも長波長の可視光を発光可能な種々の蛍光物質を好適に利用することができる。なお、より好適な蛍光物質としてセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体について以下に示す。

【0034】本明細書において、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換し、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体を、GaとInの何れか又は両方で置換する蛍光作用を発する蛍光体を含む広い意味に使用する。

【0035】更に詳しくは、一般式(Y<sub>z</sub>Gd<sub>1-z</sub>)<sub>3</sub>A<sub>15</sub>O<sub>12</sub>:Ce(但し、0<z≤1)で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式(Re<sub>1-a</sub>Sm<sub>a</sub>)<sub>3</sub>Re'<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce(但し、0≤a<1, 0≤b≤1, R

eは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。)で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。

【0036】本発明では、発光素子を包囲する蛍光物質含有の樹脂の充填量を調整することにより少ない蛍光物質の含有量で白色を含め電球色等の色調を高輝度に提供することができる。

【0037】本発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体の分布は、フォトルミネセンス蛍光体を含有する部材、形成温度、フォトルミネセンス蛍光体の形状、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光物質の分布濃度を、種々選択することができる。なお、均一発光させるためには、蛍光物質が均一に分布していることが好ましいが使用態様によって種々選択することができる。

【0038】本発明のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、特にLEDチップと接する、あるいは近接して配置され照射強度として(E<sub>e</sub>) = 3W·cm<sup>-2</sup>以上10W·cm<sup>-2</sup>以下においても高効率に十分な耐光性を有し、優れた発光特性の発光ダイオードとすることができます。

【0039】この蛍光物質は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを450nm付近にさせることができる。また、発光ピークも、580nm付近にあり700nmまでそれを引くブロードな発光スペクトルを持つ。

【0040】また、本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、結晶中にGd(ガドリニウム)を含有することにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側にシフトし、また、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。

【0041】Yの一部をGdで置換するには、Y:Gd = 9:1から1:9の範囲の比率に設定することが好ましく、4:1から2:3の範囲に設定することがより好ましい。Gdへの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなる。また、Gdへの置換が6割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する傾向にある。特に、LEDチップの発光波長によるがイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうちY:Gd = 4:1から2:3の範囲とすることにより1種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いて黒体放射軌跡におおよそ沿って白色光が発光可能な発光ダイオードとすることができます。な

お、Y : Gd = 2 : 3より多く、1 : 4では輝度が低くなるものの電球色が発光可能な発光ダイオードとすることができます。また、Ceの含有(置換)は、0.003から0.5が好ましい。

【0042】本願発明のフォトルミネセンス蛍光体は、このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。また、254 nmや365 nmなどのHg輝線ではほとんど励起されず450 nm付近などの青色系LEDチップからの光による励起効率が高い。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を白色系の発光に変換するための理想条件を備えており極めて優れている。

【0043】このようなフォトルミネセンス蛍光体は、Y、Gd、Ce、A1及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を硝酸で共沈したものを作成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフランクスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中1350～1450°Cの温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して得ることができる。

【0044】本願発明の発光装置において、このようなフォトルミネセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体や他の蛍光体を混合させてもよい。

【0045】同様に、本発明に用いられる他の具体的な蛍光物質として、Eu及び/又はCrで付活された窒素含有CaO-A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>蛍光体が挙げられる。このEu及び/又はCrで付活された窒素含有CaO-A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>蛍光体は、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、窒化珪素及び酸化カルシウムなどの原料に希土類原料を所定比に混合した粉末を窒素雰囲気下において1300°Cから1900°C(より好ましくは1500°Cから1750°C)において溶融し成形させる。成形品をボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して蛍光体を形成させることができる。これにより450 nmにピークをもった励起スペクトルと約650 nmにピークがある青色光により赤色発光が発光可能なEu及び/又はCrで付活されたCa-A<sub>1</sub>-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子とすることができます。

【0046】なお、Eu及び/又はCrで付活されたCa-A<sub>1</sub>-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子の窒素含有量を増減することによって発光スペクトルのピークを575 nmから690 nmに連続的にシフトすることができる。同様に、励起スペクトルも連続的にシフト

させることができる。そのため、Mg、Znなどの不純物がドープされたGaNやInGaNを発光層に含む窒化ガリウム系化合物半導体からの光と、約580 nmの蛍光体の光の合成光により白色系を発光させることができる。特に、約490 nmの光が高輝度に発光可能なInGaNを発光層に含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光素子との組合せに理想的に発光を得ることもできる。

【0047】また、上述のCeで付活されたYAG系蛍光体とEu及び/又はCrで付活された窒素含有Ca-A<sub>1</sub>-Si-O-N系オキシナイトライド蛍光硝子とを組み合わせることにより青色系が発光可能な発光素子を利用してRGB(赤色、緑色、青色)成分を高輝度に含む極めて演色性の高い発光ダイオードを形成させることもできる。このため、所望の顔料を添加するだけで任意の中間色も極めて簡単に形成させることができる。本発明においては何れの蛍光体も無機蛍光体であり、有機の光散乱剤やSiO<sub>2</sub>などを利用して高コントラストと優れた量産性が両立した発光ダイオードを形成させることができる。

【0048】(着色材12)本発明において、発光素子を包囲する樹脂中に蛍光物質と共に前記発光素子からの主発光波長の透過率より長波長側で透過率の高い着色剤を含有させてもよい。用いられる着色材は、共に含有される蛍光物質よりも比重が小さく且つ大きい粒径を有するものが好ましい。このように、蛍光物質と軽くて大きい着色材とが作用し合い樹脂中の分散性を向上させることができ、蛍光物質により変換された励起光を高い確率で着色材に入射させることができる。また着色材は、結晶あるいはその2個～3個の強固な結合粒子の凝集体を機械的に分散させ所望の粒径に調整される。粒径を10 μmより小さく調整すると、一度分散させたものが再び凝集してしまい色ムラの原因となる。そこで本発明に用いられる着色材の好ましい粒径は10 μm～60 μmであり、より好ましくは30 μm～60 μmである。このように調整することにより、着色材を凝集させることなく樹脂中に均一に分散させることができる。

【0049】また、着色材の表面はなめらかであることが好ましい。このように構成することで着色材の吸光度が向上され効率よく蛍光物質からの光を変換することができる。

【0050】また、本発明の着色材は、効率を高めるためフレーク形状であることが好ましい。フレーク形状とは、長さと幅が類似の大きさを持ち、それ以外の辺よりも極めて大きい特色をもった粒子のことである。本発明の好適なフレーク形状としては、大きい方の寸法が約2 μm～15 μmであり、厚さが約0.02 μm～5 μmである。このようなフレーク形状からなる着色材を用いることにより、着色材は樹脂中に平行に配向され、各着色材への入射光を一定方向に規則的に反射するこ

き、理想的な混色光を得ることができる。

【0051】具体的には、非不透明フレーク状生成物として、雲母を利用して高屈折率を有する金属酸化物で被膜したものが挙げられる。より具体的には、高輝度に紫色光を発光させる場合、雲母上に被膜率約4.6%で酸化鉄等を付着させればよい。粒径は10μm～60μmが好ましい。

【0052】本願発明に用いられる着色材は無機物が好ましい。窒化物半導体素子を利用し、直接接するなど発光素子近傍に配置させた場合、発光素子の出力が大きいため着色材自体の劣化が大きな問題となる。発光装置に用いられる着色材の周辺には、樹脂等によって保護されるものの内部に含まれた水分や外部から侵入した水分が存在する。また、駆動用の電気、さらには外来光などもあり極めて厳しい環境下においても安定して使用できる必要がある。そのため、無機物が好ましい。

【0053】(発光素子2) 本発明において発光素子2は少なくとも一部に蛍光物質を含有する樹脂にて包囲されている。本願発明の発光素子は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体である。ここで、窒化物系化合物半導体(一般式 $In_iGajAl_kN$ 、但し、 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k, i+j+k=1$ )としては、 $InGaN$ や各種不純物がドープされた $GaN$ を始め、種々のものが含まれる。発光素子であるLEDチップは、MOCVD法等により基板上に $InGaN$ や $GaN$ 等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構造のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた單一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。特に、本願発明においては、LEDチップの活性層を $InGaN$ からなる多重量子井戸構造とすることにより、フォトルミネセンス蛍光体の劣化がなく、より高輝度に発光する発光装置として利用することができる。

【0054】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO等の材料が用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることが好ましい。このサファイヤ基板上に $GaN$ 、 $AlN$ 等のバッファー層を形成し、その上にpn接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させる。窒化ガリウム系半導体は、不純物をドープしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、p型ドーパンドであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、B

a等をドープさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドープしただけではp型化しにくいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。エッチングなどによりp型半導体及びn型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。

【0055】次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後(ハーフカット)、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン(経線)を例えれば碁盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化ガリウム系化合物半導体であるLEDチップを形成させることができる。

【0056】(リード電極3、4) 本発明のリード電極3、4は、LEDチップの各電極と電気的に接続させたものであり、発光ダイオードの形態によって種々の形状を取ることができる。具体的には、砲弾型の発光ダイオードでは、LEDチップ及び蛍光物質を配置させることができるマウント・リードと、LEDチップの他方の電極とを金線などによって、電気的に接続させたインナー・リードで構成することができる。また、SMD型LEDなどの場合は、一対の金属板をリード電極として構成することができる。

【0057】これらリード電極は、導電性ワイヤーであるボンディングワイヤー等との接続性及び電気伝導性が良いことが求められる。具体的な材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅及び銅、金、銀をメッキしたアルミニウム、鉄、銅等が挙げられる。以下、本発明の実施例について詳述するがこれのみに限られるものでないことは言うまでもない。

#### 【0058】

【実施例】(実施例1) 本発明の発光ダイオードとして、図1の如き長波長変換型のSMD型発光ダイオードを形成させる。発光素子2として、 $InGaN$ からなる発光層を有し主発光ピークが470nmのLEDチップを用いる。LEDチップは、MOCVD法を利用して形成する。具体的には、反応室内に洗浄したサファイア基板を配置させる。反応ガスとして、TMG(トリメチルガス)、TMI(トリメチルインジウム)ガス、TMA(トリメチルアルミニウム)ガス、アンモニアガス及びキャリアガスとして水素ガス、さらには不純物ガスとしてシランガス及びシクロペンタジアマグネシウムを利用して成膜させる。

【0059】発光素子の層構成として、サファイア基板

上に低温バッファ層であるGaN、結晶性を向上させるノンドープGaN（厚さ約15000Å）、電極が形成されn型コンタクト層として働くSiドープのGaN（厚さ約21650Å）、結晶性を向上させるノンドープのGaN（厚さ約3000Å）、n型クラッド層としてノンドープのGaN（厚さ約50Å）、SiをドープしたGaN（厚さ約300Å）の超格子からなる多層膜、その上に形成される発光層の結晶性を向上させる、ノンドープのGaN（厚さ約40Å）と、ノンドープのInGaN（厚さ約20Å）の超格子からなる多層膜、多重量子井戸構造からなる発光層として、ノンドープのGaN（厚さ約200Å）と、InGaN（厚さ約20Å）の多層膜、p型コンタクト層として働くMgがドープされたInGaN（厚さ約25Å）とMgがドープされたGaN（厚さ約40Å）の超格子からなる多層膜及びp型コンタクト層であるMgがドープされたGaN（厚さ約1200Å）を成膜させる。

【0060】こうして成膜した窒化物半導体が成膜された半導体ウエハを部分的にエッチングして、p型及びn型コンタクト層を露出させる。スパッタリング法を利用して、各コンタクト層上にn型及びp型の電極を形成させた後に、個々の発光素子に分割して青色が発光可能な体積が約0.01mm<sup>3</sup>であるLEDチップを形成する。

【0061】つぎに、本発明で用いられるキャビティ10は、白色樹脂中に更に液晶ポリマーを注入して硬化することにより作成される。尚、注入する液晶ポリマーは、フィラーとして白色の酸化チタン粉を40wt%程度混合することにより、キャビティ内の表面が青色の光に対して高い反射率を有するようにしている。

【0062】更に、本発明に用いられる蛍光物質6は、Y、Gd、Ce及びAlの原料として酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔥酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中1350～1450°Cの温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。こうして、(Y<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ceを本発明の蛍光物質として形成する。

【0063】容積が1.0mm<sup>3</sup>より大きいキャビティ10を用い、キャビティ内底面にLEDチップ2を配置し、金線9で一对のリード電極3、4に接続させる。そして、LEDチップを包囲するように蛍光物質を6wt%を含有させた封止樹脂であるエポキシ樹脂7を1.0mm<sup>3</sup>キャビティ内に充填し硬化させて発光ダイオードを形成させる。これによって、CIEの色度表でx、y

10

20

30

40

50

= (0.33, 0.33) の白色光が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0064】（比較例1）エポキシ樹脂量を0.2mm<sup>3</sup>とし、実施例1と同様の色度点となるように蛍光物質を調整したところ、必要とする蛍光物質の含有量は30wt%であり、発光出力は実施例1より約80%減少してしまう。これによって、本発明の発光ダイオードが白色系など色純度の低い長波長側においても高輝度に発光することが可能であるといえる。

【0065】（実施例2）実施例1において、実施例1で用いたキャビティを大きくし、エポキシ樹脂量を2.7mm<sup>3</sup>とし、実施例1と同様の色度点となるように蛍光物質を調整したところ、必要とする蛍光物質の含有量は6wt%であり、発光出力は実施例1より約70%向上する。

【0066】（実施例3）キャビティ内に充填させるエポキシ樹脂のうち上層部のみに蛍光物質を含有させる以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを形成すると、発光出力は実施例1より約10%向上する。

【0067】（実施例4）実施例1で用いたキャビティを大きくし、蛍光物質含有量は25wt%と一定にし、エポキシ樹脂量を1mm<sup>3</sup>から1.35mm<sup>3</sup>、2.7mm<sup>3</sup>、と変化させてLEDチップを包囲しそれぞれの発光ダイオードを形成させたところ、樹脂の体積が大きくなるにしたがって色調は白色から黄色に変化する。また、全ての発光ダイオードにおいて高輝度な発光が得られる。

【0068】（実施例5）樹脂粘度が4000mPa·sであるシリコーン樹脂中に、平均粒径が8μmで且つ比重が約4.2である蛍光物質を3wt%、及び、酸化鉄被膜率46%である雲母で且つ平均粒径が35μm、比重が約3である着色材を0.44wt%、共に含有させ均一に分散させた樹脂を、1.0mm<sup>3</sup>の体積でもって発光素子を包囲する以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを形成すると、CIEの色度表でx、y=(0.23, 0.125) であり且つ出力が1.23mWである高輝度に発光可能な紫色発光ダイオードが得られる。

【0069】（比較例2）樹脂として、硬化前の粘度が630mPa·sである熱硬化型エポキシ樹脂を用い、平均粒径が4.0μmの蛍光物質、及び、平均粒径が2.0μmである着色材を、共に含有させ混合分散させたものを0.5mm<sup>3</sup>の体積でもって発光素子を包囲する以外は実施例5と同様にして発光ダイオードを形成すると、発光出力は10μWとなり大幅に減少する。

【0070】

【発明の効果】本発明の発光装置では、特に、400nmから530nmの青色LEDで励起する蛍光物質を使用して、青色発光の可能な発光素子からの光の取り出し効率を低下させ蛍光物質への入射効率を向上させたもの

15

である。封止樹脂の体積を調整することにより、顔料等を必要とせず少量の蛍光物質のみで簡単に白色はもちろんのこと黄色系を高輝度に発光することが可能な発光装置を形成することができる。

【0071】また、樹脂中に蛍光物質と共に着色材を含有させ、これらの比重及び粒径の関係、及び発光素子と包囲する封止樹脂との体積の関係を考慮し発光装置を形成することにより、着色材及び蛍光物質を樹脂中において良好に分散させたまま発光装置を形成することができる。このため必要最小限の蛍光物質含有量により発光色を調整することが可能となり高輝度に発光可能な発光装置を形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図2】 本発明の実施例3におけるSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図3】 本発明の別のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図4】 本発明と比較のために示した砲弾型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図5】 実施例4の各封止樹脂量における発光ダイオ

16

ードの発光スペクトルを示す。(点線: 封止樹脂1mm<sup>3</sup>、破線: 封止樹脂1.35mm<sup>3</sup>、実線: 封止樹脂2.7mm<sup>3</sup>)

【図6】 本発明の実施例4におけるSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

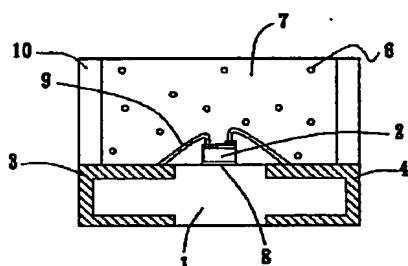
【図7】 本発明の別のSMD型発光ダイオードの模式的断面図である。

【図8】 実施例4における紫色発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

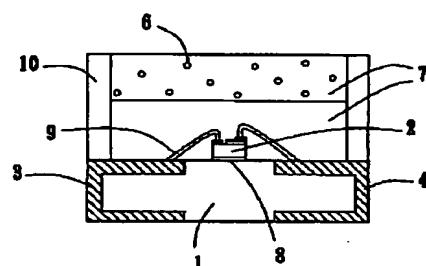
#### 【符号の説明】

- 1 … 基板
- 2 … 発光素子
- 3、4 … リード電極
- 5 … 導電性部材
- 6 … 蛍光物質
- 7 … 樹脂
- 8 … ダイポンド樹脂
- 9 … 金線
- 10 … キャビティ
- 11 … 凸レンズ状樹脂
- 12 … 着色材

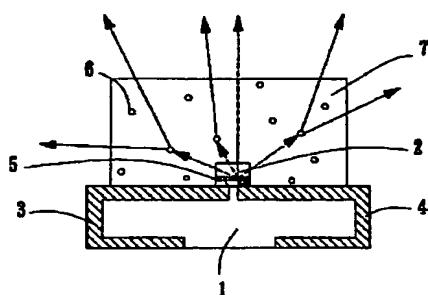
【図1】



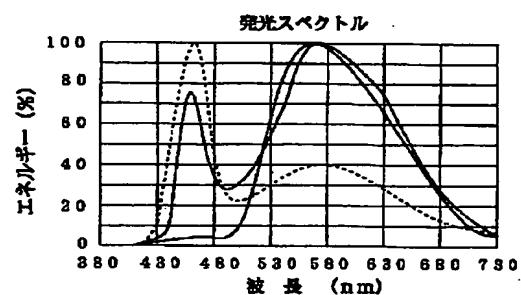
【図2】



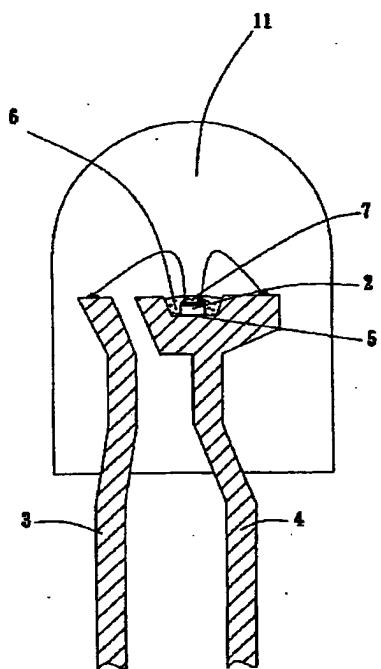
【図3】



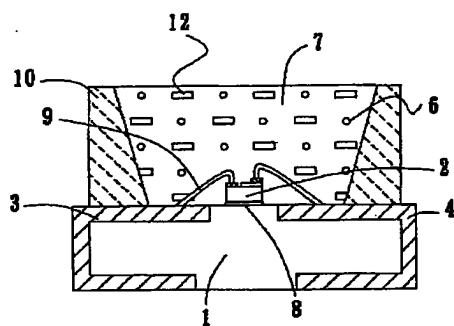
【図5】



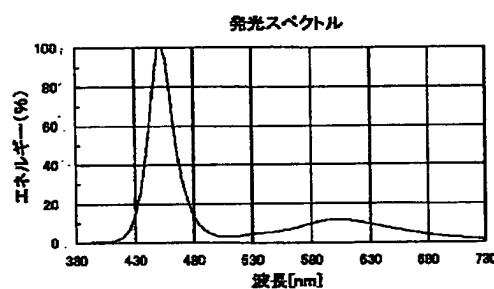
【図4】



【図6】



【図8】



【図7】

